

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

48/68 (C) Derwent

AN - 1993-285464 [36]

XA - C1993-127476

TI - Polyurethane foams prodn. - comprises **reacting organic poly:isocyanate, poly:ol and alkylene oxide adducts of aliphatic and aromatic mono:hydric alcohol(s)**

DC - A25

PA - (LIOY ) LION CORP

NP - 1

NC - 1

PN - JP05202161 A 19930810 DW1993-36 C08G-018/48 5p \*  
AP: 1992JP-0297934 19921009

PR - 1991JP-0298408 19911016

AB - JP05202161 A

The prodn. of polyurethane (PU) forms foams is claimed, which comprise **reacting (A) organic polyisocyanates (B) polyols and (C1) alkylene oxide (AO)-adducts of aliphatic monohydric alcohols having OH values of at least 150 mgKOH/g and/or (C2) AO adducts of aromatic monohydric alcohols having OH values of at least 170 mg/KOH/g** in the presence of network-forming agents, foaming agents, catalyst is and other coagents.

- Pref. (C1) and (C2) are cpds. of formula (I)  $R1-O(AO)_nH$  and (II).  
(I)  $R1-O(AO)_nH$  (II)  $(R1 = 1-6C \text{ alkyl or alkenyl; } AO = \text{ethers derived from 2-4C AO, AO may be block added or random-added; } n = 1-7; R2 = H \text{ or } 1-3C \text{ alkyl; } B = 1-3C \text{ alkylene; } l = 0 \text{ or } 1; m = 1-5).$  The amts. of (C1) or (C2) added are 1-30 (5-20) wt. % of (B). The chemical equiv. ratio of isocyanate/active hydrogen is 100-130.
- ADVANTAGE - Homogeneous PU foams are produced without scorch (no use of freons and low b.pt. solvents).
- . (Dwg.0/0)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-202161

(43) 公開日 平成5年(1993)8月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/48	NEA	8620-4 J		
18/65	NET	8620-4 J		
C 0 8 J 9/02	CF F	8927-4 F		
// (C 0 8 G 18/48				
101:00)				

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-297934

(22) 出願日 平成4年(1992)10月9日

(31) 優先権主張番号 特願平3-298408

(32) 優先日 平3(1991)10月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 富永 安里

千葉県船橋市上山町3-597-43

(72) 発明者 伊東 修

千葉県松戸市日暮830-5

(72) 発明者 秋山 文孝

千葉県四街道市和良比952-71

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

【目 的】 スコーチを回避し、公害、環境汚染の問題もなく、しかも均一なポリウレタンフォームの製造方法を提供すること。

【構 成】 有機ポリイソシアネートと、ポリオール、及び水酸基価が150mg KOH/g以上の脂肪族一価アルコールのアルキレンオキシド付加体または水酸基価が170mg KOH/g以上の芳香族系一価アルコールのアルキレンオキシド付加体とを反応させることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機ポリイソシアネート、ポリオール、および水酸基価が150mg KOH/g以上の脂肪族一価アルコールのアルキレンオキシド付加体、または水酸基価が170mg KOH/g以上の芳香族系一価アルコールのアルキレンオキシド付加体の一種以上とを、必要に応じて網状化剤、発泡剤、触媒、その他の助剤の存在下で反応させることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法。

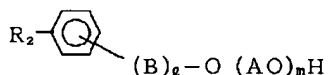
【請求項2】 前記脂肪族一価アルコールのアルキレンオキシド付加体、または芳香族系一価アルコールのアルキレンオキシド付加体が、下記化1または化2で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1記載のポリウレタンフォームの製造方法。

【化1】  $R_1-O(AO)_nH$

( $R_1$  : 炭素数1~6のアルキル基またはアルケニル基  
 $AO$  : 炭素数2~4のアルキレンオキシドから誘導されたエーテル基を示し、これらはブロック付加していても、ランダム付加していても良い

$n$  : 1~7の整数)

【化2】



( $R_2$  : 水素または炭素数1~3のアルキル基

$B$  : 炭素数1~3のアルキレン基

$AO$  : 炭素数2~4のアルキレンオキシドから誘導されたエーテル基を示し、これらはブロック付加していても、ランダム付加していても良い

$l$  : 0または1

$m$  : 1~5の整数)

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、改良されたポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリウレタンフォームを製造する場合、その発泡剤として水を使用することはよく知られている。しかし、水単独で発泡させた場合、水とイソシアネートとの反応により、内部発熱が著しくなり、スコーチを起す恐れがある。特に、この現象は水の配合量が多くなるに従いその傾向が強くなる。このような場合、発泡体は商品価値を著しく低下させるのみならず、極端な場合には火災を起こす原因ともなる。従って上記現象を回避するために発泡剤に水の他低沸点溶剤やフロンを併用し、スコーチを回避する方法がとられている。しかし、ここでフロンや低沸点有機溶剤を用いスコーチを回避させることは、近年公害並びに環境汚染等の見地から、かかる溶剤を使用する事が制約されつつある。そこでこれに対する対策が早急に迫られているのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記従来のポリウレタンフォームの製造方法の欠点を解消した、実質上フロンや低沸点溶剤を使用せず、しかもスコーチを回避したポリウレタンフォームの製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

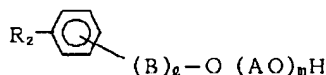
【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、有機ポリイソシアネート、ポリオール、および水酸基価が150mg KOH/g以上の脂肪族一価アルコールのアルキレンオキシド付加体と、または水酸基価が170mg KOH/g以上の芳香族系一価アルコールのアルキレンオキシド付加体の一種以上とを、必要に応じて網状化剤、触媒、その他の助剤の存在下で反応させることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法が提供され、また、特に前記脂肪族一価アルコールのアルキレンオキシド付加体または芳香族系一価アルコールのアルキレンオキシド付加体が下記化1または化2で表わされる化合物であることを特徴とする前記ポリウレタンフォームの製造方法が提供される。

【化1】  $R_1-O(AO)_nH$

( $R_1$  : 炭素数1~6のアルキル基またはアルケニル基  
 $AO$  : 炭素数2~4のアルキレンオキシドから誘導されたエーテル基を示し、これらはブロック付加していても、ランダム付加していても良い

$n$  : 1~7の整数)

【化2】



( $R_2$  : 水素または炭素数1~3のアルキル基

$B$  : 炭素数1~3のアルキレン基

$AO$  : 炭素数2~4のアルキレンオキシドから誘導されたエーテル基を示し、これらはブロック付加していても、ランダム付加していても良い

$l$  : 0または1

$m$  : 1~5の整数)

【0005】 本発明者らは、現状に鑑み鋭意研究を行なった結果、ポリウレタンフォームの製造に当たって、活性水素成分として、ポリオールと前記特定のアルキレンオキシド付加体を使用することにより、公害問題がなく、スコーチをも回避したポリウレタンフォームを製造しうることを見出した。

【0006】 以下、本発明を詳細に記載する。本発明において用いる、水酸基価150mg KOH/g以上の脂肪族一価アルコールのアルキレンオキシド付加体は、脂肪族一価アルコールまたはポリアルキレングリコールのモノアルキル（アルケニル）エーテルにアルキレンオキシド類を付加させることにより、また、水酸基価170mg KOH/g以上の芳香族系一価アルコールのアルキレンオキシド付加体は、芳香族系一価アルコール、ポリ

3

アルキレングリコールのモノ（アルキル）フェニルエーテル、またはポリアルキレングリコールのモノ（アルキル）フェニルアルキルエーテルにアルキレンオキシド類を付加させることによりそれぞれ製造することができる。

【0007】脂肪族一価アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ペンタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、アリルアルコール、等が挙げられる。上記化合物は、炭素数1～6のアルキル基またはアルケニル基を有するものである。

【0008】ポリアルキレングリコールのモノアルキル（アルケニル）エーテルの具体例としては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

【0009】芳香族系一価アルコールの具体例としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、p-エチルフェノール、p-プロピルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-フェノキシ-1-プロパノール、2-フェノキシ-n-プロパノール、2-p-メチルフェノキシエタノール、ベンジルアルコール、α-メチルベンジルアルコール、p-メチルベンジルアルコール等が挙げられる。

【0010】ポリアルキレングリコールのモノ（アルキル）フェニルエーテルとしては、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノ-p-メチルフェニルエーテル等が挙げられる。

【0011】ポリアルキレングリコールのモノ（アルキル）フェニルアルキルエーテルとしては、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、ジプロピレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノ-p-メチルベンジルエーテル等が挙げられる。これらのアルコール類は、単独または2種以上使用することもできる。

【0012】前記アルキレンオキシドの具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド、グリシドール、テトラヒドロフラン、エピクロロヒドリン等のアルキレンオキシ

4

ド類が挙げられるが、好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドが使用される。これらアルキレンオキシドは単独でも2種以上併用してもよく、後者の場合にはブロック付加でもランダム付加でも、両者の混合系でもよい。アルキレンオキシド付加モル数は、上記の水酸基価を満足するものであれば特に限定されないが、脂肪族一価アルコールのアルキレンオキシド付加体の場合は合計で1～7モル、好ましくは1～5モルであり、芳香族系一価アルコールのアルキレンオキシド付加体の場合は合計で1～5モル、好ましくは1～4モルである。

【0013】脂肪族一価アルコールのアルキレンオキシド付加体の水酸基価は150mg KOH/g以上、また芳香族系一価アルコールのアルキレンオキシド付加体の水酸基価は170mg KOH/g以上である。脂肪族一価アルコールのアルキレンオキシド付加体の水酸基価が150mg KOH/g未満、また芳香族系一価アルコールのアルキレンオキシド付加体の水酸基価は170mg KOH/g未満では、混合物の粘度が低下せず、得られたフォームが均一でなくなる。

【0014】前記アルキレンオキシド付加体の配合量は、ポリオールに対し1重量%～30重量%であり、好ましくは5～20重量%である。1重量%未満では十分な配合効果が認められず、30重量%以上では粘度低下が激しすぎ、得られるフォームが柔らかくなりすぎる欠点がある。

【0015】本発明に用いられるポリオールとしては公知の少なくとも2官能のポリオールが全て使用できる。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、蔗糖、ビスフェノールA、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピペラジン、エタノールアミン、プロパノールアミン等の1種又は2種以上にエチレンオキシド、プロピレンオキシドやスチレンオキシドを付加させたもの、例えば、グリセリンにプロピレンオキシドを付加させた数平均分子量3000のポリオール、プロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加させた数平均分子量2000のポリオール、ペンタエリスリトールにプロピレンオキシドを付加させた数平均分子量500のポリオール、蔗糖にプロピレンオキシドを付加させた数平均分子量800のポリオール、等を単独または併用して使用する事ができる。

【0016】本発明に使用できるポリイソシアネートとしては、公知の少なくとも2官能のポリイソシアネートが全て使用できる。例えば、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、オルトトルイジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、及びカルボジイミド変性MDI、ポリメチルフェ

ニルイソシアネート等を、単独または併用して使用できる。

【0017】本発明において、イソシアネートと活性水素の化学当量比（イソシアネートインデックス）は100～130が好ましいが、特に限定されるものではない。更に使用する発泡剤、触媒、整泡剤、及び必要により難燃剤、顔料、充填剤等は特に限定されるものではなく、通常の軟質ポリウレタンフォーム、硬質ポリウレタンフォームに使用されるもの全てが使用できる。

【0018】本発明の軟質、硬質ポリウレタンフォームは、上記原料を使用して常法によりワンショット法にて製造される。成形方法としては、スラブ成形方法が適当である。またプレポリマー法も可能であるがこれらに限定されるものではない。

【0019】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【操作手順】イソシアネートを除く各配合物（B液）を4000rpmで30秒間混合し均一化した後、B型粘度計で粘度を測定し、本発明化合物の粘度低下剤の効果を確認した。再度30秒間攪拌した後、所定量のイソシアネート（クルードMDI：ジフェニルメタンジイソシアネート、インデックス 1.05 含量31重量%）を素早く添加し、さらに10秒間攪拌した。混合後アルミニウムの箱に注入し、発泡状態（クリームタイム、ライズタイム、タックフリータイム）を観察した。24時間放置した後取り出し、得られたフォームの外観、スコーチの発生状況を観察し、密度及び独立気泡率を測定し、フォームの性状を確認した。

（1）クリームタイム

ミキシング完了後、混合体が泡化し白濁状のクリーム状液体となり、液体が膨張開始する寸前までの時間。

（2）ライズタイム

クリーム状液体が膨張し、泡状物質となりつつ成長し、膨張が完了するまでの時間。

（3）タックフリータイム

ライズが終了し、泡状物質として表面効果完了するまでの時間。

（4）フォームの外観

均一なフォームの状態：○

不均一なフォームの状態：×

（5）密度

JIS A 9514「硬質ウレタンフォーム保温材」に準拠

（6）独立気泡率

ASTM D 2856「OPEN CELL CONTENT OF RIGID CELLULAR PLASTICS BY THE AIR PYCNOMETER」に準

拠

【0020】【製造例】触媒としてKOH0.2%（対原料アルコール）を使用して120℃でアルキレンオキシドを付加し、本発明品A～Eを得た。

A：ブタノール1モルにP03モル付加させた化合物（水酸基価226mgKOH/g）

B：エチルカルビトール1モルにP02モル付加（水酸基価224mgKOH/g）

C：n-プロピルアルコール1モルにP02モル付加（水酸基価319mgKOH/g）

D：n-プロピルアルコール1モルにE02モル付加（水酸基価379mgKOH/g）

E：ブチルセロソルブ1モルにP02モル付加（水酸基価240mgKOH/g）

F：フェノール1モルにE01モル付加（水酸基価407mgKOH/g）

G：フェノール1モルにP01モル付加（水酸基価369mgKOH/g）

H：p-クレゾール1モルにE01モル付加（水酸基価369mgKOH/g）

I：フェノキシエタノール1モルにP01モル付加（水酸基価286mgKOH/g）

J：ベンジルアルコール1モルにE01モル付加（水酸基価369mgKOH/g）

【0021】【実施例1】ソルビタン系ポリオール（水酸基価550）100重量部、ブタノール1モルに対してプロピレンオキシドをモル付加させたアルキレンオキシド付加体（本発明品A）10重量部、ウレタン化触媒トリエチレンジアミン1.5重量部、シリコン系活性剤1.5重量部、及び水6.5重量部の割合で上記の手順で混合し、所定量のイソシアネートを素早く添加して攪拌し、ポリウレタンフォームを得た。スコーチの状態、フォームの外観を表1に示す。

【0022】【実施例2～9】蔗糖系ポリオール（水酸基価451）および表1に示すアルキレンオキシド付加体（本発明品B～J）を使用した以外は、実施例1と同様にしてポリウレタンフォームを製造した。製造時の発泡性、得られたポリウレタンフォームのスコーチの状態、フォームの物性を表1に示す。

【0023】【比較例】蔗糖系ポリオール（水酸基価451）を使用し、アルキレンオキシド付加体を使用しなかった外は、実施例1と同様にしてポリウレタンフォームを製造した。製造時の発泡性、得られたポリウレタンフォームのスコーチの状態、フォームの物性を表1に示す。

【0024】

【表1】

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
B液	ポリビニル系アルコール	100								
	ヒドロキシ系アルコール		100	100	100	100	100	100	100	100
	水	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	ジエチル系活性剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	ケイ素化触媒	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	本発明品A	10	—	—	—	—	—	—	—	—
	本発明品B	—	10	—	—	—	—	—	—	—
	本発明品C	—	—	10	—	—	—	—	—	—
	本発明品D	—	—	—	10	—	—	—	—	—
	本発明品E	—	—	—	—	10	—	—	—	—
	本発明品F	—	—	—	—	—	10	—	—	—
	本発明品G	—	—	—	—	—	—	10	—	—
	本発明品H	—	—	—	—	—	—	—	10	—
	本発明品I	—	—	—	—	—	—	—	—	10
	本発明品J	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A液	イソブチル	247.9	228.0	231.5	223.2	227.4	225.4	226.4	224.3	226.4
発泡性	形成率(%)	10	9	10	10	11	12	11	12	11
	ラミネート(秒)	65	60	55	78	68	70	70	72	70
	ラミネート(秒)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
物性	見付密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.027	0.028	0.030	0.025	0.028	0.027	0.028	0.028	0.030
	独立気泡率(%)	72.0	70.0	72.3	67.3	69.5	70.6	70.8	71.0	70.6
	スコッチ	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
	B液粘度(cps)	1850	1630	1300	1800	1900	2100	2200	2400	2300

## 【0025】

【発明の効果】実施例及び比較例から明らかなように、本発明は、ポリウレタンフォームの製造方法において、活性水素成分として、ポリオール及び水酸基価が150 mg KOH/g以上の脂肪族一価アルコールのアルキレンオキシド付加体、または水酸基価が170 mg KOH

／g以上の芳香族系一価アルコールのアルキレンオキシド付加体を用いたことにより、活性水素成分の混合物（B液）の粘度が低くなり、均一なフォームが得られ、また公害、環境汚染等の問題もなく、しかもスコッチを回避するという効果がある。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C08L 75:04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所